

No. 4

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Patent Publication (B2)

(11) Patent Application

Publication No. SHO-55-

3834

(51) Int. Classific JPO file

(22) (44) Published:

Cl.³ ation

number

Jan. 26, SHO-55 (1980)

Mark

H 01 L 33/00

7377-5F

21/205

7739-5F

Number of inventions: 2

(Total:

5 pages)

(54) Production method of $Ga_{1-x}In_xN$ light emitting element

(21) Patent Application: SHO-47-20053 (1972)

(22) Filed: February 26, SHO-47 (1972)

Laid-Open Publication No. SHO-49-19782 (1974)

(43) February 21, SHO-49 (1974)

(72) Hideo Shinmiya, 28, Kowaki-cho,

Inventor: Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, Japan

(72) Toru Ohtsuki, c/o Shofuso, 23-1, Tanaka-

Inventor: Higashi Haruna-cho, Sakyo-ku, Kyoto,
Japan

(72) Mitsuzo Nagamura, 16, Sagano Akikaido-

Inventor: cho, Ukyo-ku, Kyoto, Japan
(72) Shin-ichi Akai, c/o Osaka Seisakusho of
Inventor: Sumitomo Electric Industries, Ltd.
60, Okijima-minamino-cho, Konohana-ku,
Osaka-shi, Japan
(71) Sumitomo Electric Industries, Ltd.
Applicant: 5-15, Kitahama, Higashi-ku, Osaka-shi,
Japan
(74) Tetuji Ueshiro, Patent Attorney
Attorney:
(56) 3560275 (USA) (Class 148-171)
References Electronic Material, pp. 21-29, December
cited: 1971
Applied Physics Letters 9[12] 1966.
12.15, pp.441-444

Although examples of light emitting elements utilizing group III-V compound semiconductors include those adopting $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ($0 < x < 1$), $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ ($0 < x < 1$), $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ ($0 < x < 1$), GaP , $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ ($0 < x < 1$), $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ ($0 < x < 1$), and the like, all of them have provided red, yellow, and yellowish green light emitting elements only. There has been further proposed a light emitting element utilizing GaN, as one for a color from dark green to blue (or violet). However, GaN has a forbidden band gap as large as 3.39 eV at 300°K, which corresponds to ultraviolet light among rays. It is thus necessary to utilize transition of electron through an appropriate impurity level, so as to obtain visible light by using GaN. However, it has been unclear as to whether an appropriate impurity is existent in this case.

⑫ 特 許 公 報 (B2) 昭55-3834

⑤ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

②④公告 昭和55年(1980) 1月26日

H 01 L 33/00
21/2057377-5 F
7739-5 F

発明の数 2

(全5頁)

1

2

⑤ $Ga_{1-x}In_xN$ 発光素子の製法

②①特 願 昭47-20053

②②出 願 昭47(1972) 2月26日

公 開 昭49-19782

③昭49(1974) 2月21日

⑦②発 明 者 新宮秀夫

京都市左京区松ヶ崎小脇町 28

⑦②発 明 者 大槻徹

京都市左京区田中東春菜町23の1 10

祥風荘

⑦②発 明 者 長村光造

京都市右京区嵯峨野秋街道町 16

⑦②発 明 者 赤井慎一

大阪市此花区恩貴島南之町60住友 15

電気工業株式会社大阪製作所内

⑦①出 願 人 住友電気工業株式会社

大阪市東区北浜 5 の15

⑦④代 理 人 弁理士 上代哲司

⑤⑥引用文献

米国特許 3560275 (USA) (クラス 148-171)

電子材料 昭46. 12 第21~29頁

Applied Physics Letters 9(12) 1966.
12. 15 第441~444頁

⑤⑦特許請求の範囲

1 石英ガラス基板、 SnO_2 をコーティングした石英ガラス基板、 $Bp111$ 基板、 $BA s111$ 基板、 $GaP111$ 基板、 $\alpha-SiC0001$ 基板、 $ZnO0001$ 基板およびサファイヤ0001 30
面上に成長させた BeS 、 ZnO 、 Bp 、又は GaN の成長層から成る基板、および BeS 若しくは $BeSe$ から成るグループから選ばれた一種の基板上に、動作層として $Ga_{1-x}In_xN$ 混晶の層を気相成長せしめることを特徴とする Ga_{1-x} 35
 In_xN 発光素子の製法。

2 p型の Bp 若しくは $BA s$ 又は高抵抗の BeS

若しくは $BeSe$ から成る基板上に動作層としてn型 $Ga_{1-x}In_xN$ 混晶の層を気相成長せしめることを特徴とする $Ga_{1-x}In_xN$ 発光素子の製法。但し、 x は0と1の間の値である。

5 発明の詳細な説明

本発明は GaN と InN の混晶、すなわち $Ga_{1-x}In_xN$ ($0 < x < 1$)を用いた可視光発光素子に関するものである。

Ⅲ-V族化合物半導体を用いた発光素子としては $GaAs_{1-x}P_x$ ($0 < x < 1$)、 $Ga_{1-x}Al_xAs$ ($0 < x < 1$)、 $Ga_{1-x}In_xP$ ($0 < x < 1$)、 GaP 、 $Ga_{1-x}Al_xP$ ($0 < x < 1$)、 $In_{1-x}Al_xP$ ($0 < x < 1$)等を用いた発光素子があるが、いずれも赤色、黄色、黄緑色の発光素子しか得られていない。又深緑色から青色(又は紫色)の発光素子としては GaN を用いた発光素子が提案されている。しかしながら GaN の禁制帯幅は300°Kで3.39 eVもあり、光でいえば紫外光に相当する。従つて GaN を用いて可視光を得るには適当な不純物準位を介する電子の遷移を用いることが不可欠となる。この場合、適当な不純物が存在するかどうかは明らかでなかつた。

本発明は $Ga_{1-x}In_xN$ ($0 < x < 1$)の均一な混晶が形成され得ることを明らかにするとともに、 $Ga_{1-x}In_xN$ を用いた優れた可視光発光素子の製法を提供するものである。

本発明の第1の発明は、電氣的にバイアスをかけたときに可視光を発する発光素子の製法において、適切な基板上に動作層として $Ga_{1-x}In_xN$ 混晶の層を気相成長せしめることを特徴としている。ここで、 $Ga_{1-x}In_xN$ 混晶の層をpn接合を含む層とすることができる。又n型 $Ga_{1-x}In_xN$ 混晶の層を含むMin構造をもつ層を動作層とすることが出来る。

但しMは金属、iは高抵抗 $Ga_{1-x}In_xN$ 又は絶縁物の層を意味する。

本発明において、適切な基板としては、石英ガ

3

ラス基板、 SnO_2 をコーティングした石英ガラス基板、BP111基板、BAS111基板、 $\alpha\text{-SiC}$ 0001基板、 ZnO 0001基板、又はサファイヤ0001面上に成長させた BeS 、 ZnO 、BP若しくは GaN の成長層から成る基板から選択

5 することができる。
更に、 n 型 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ とのヘテロ接合を pn 接合として活用するために、適切な基板として p 型のBP若しくはBASを用いたり、又、高抵抗の BeS 若しくは BeSe を基板として n 型

$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ との ni 接合を利用することができる。

以下本発明を実施例により説明する。

実施例 1:

本実施例は、 GaN 結晶と InN 結晶とを昇華 15 させて、石英ガラス基板上に $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の層を成長させたものである。 GaN と InN の割合を変化させることによつて x の値が変化させられた。成長した $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の層はウルツ鉱型の結晶構造をもち、石英ガラス基板の面に垂直な方

20 向に、結晶の $\langle 0001 \rangle$ 方向が配向する傾向があつた。この成長のメカニズムはいわゆるレオタキシャル成長によるものと考えられる。

$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の層の厚さは $5 \sim 10 \mu$ であつた。

次にX線回折により結晶の格子定数を測定し、又光の吸収を測定することにより直接型の禁制帯幅を測定した。

第1図はその測定結果をまとめたものである。図は横軸に $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 中の InN のモル比 x 30 を、縦軸に禁制帯幅 $E_g(\text{eV})$ と格子定数 $a(\text{\AA})$ および $c(\text{\AA})$ を示す。

X線回折の実験により、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶の均一な層が成長していることが分つた。又光の吸収の実験から $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶が直接遷移型の 35 半導体であることが分つた。

第1図から明らかなような $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶においては、格子定数が x とともに直線的に変化し、いわゆるヴェガードの法則が成立することが分る。一方禁制帯幅 E_g は x に対し凹型の曲線を呈し、 CaN と InN の E_g を単純に直線で引いたのでは $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶の E_g の値を推定できないことを意味している。

次に Zn 、 Cd 、 Mg 、 Be 、 Ge 、 Cu の様な不純物

4

をドーブすると禁制帯幅に相当するエネルギーの他に別の吸収帯が観測される。第1図の(X)印は Zn をドーブした $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶に観測される附加的な光吸収のエネルギーを示す。例えば $\text{Ga}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{N}(\text{Zn})$ では 2 eV 以下のエネルギーの吸収が見られ、これは赤色発光用材料としても有用なことを示している。

もし Zn 、 Cd などの不純物をドーブしないときは、石英ガラス基板上に成長させた $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 10 混晶は n 型半導体であり、 300°K で $1 \sim 1000 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ の比電気抵抗を示す。第2図は比較的高抵抗の n 型 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶の層に電極を設けた実験を示すもので、図において、1は石英ガラス基板、2は $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の層、3は In の蒸着膜、4は Au の微小電極である。電極4を正にバイアスしたとき、電極4の近傍で弱い発光が認められた。(図で $h\nu$ として発光を示す)。発光強度は弱いけれども例えば $\text{Ga}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{N}$ で青色の発光が観測されたことは興味深い。

実施例 2:

本実施例は SnO_2 の導電層をコーティングした石英ガラス基板上に $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の層を成長させたものである。

第3図は本実施例により作成された発光ダイオードの構造を示し、1は石英板、5は導電層、2 25 は $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の層で n 型半導体である。3と4は電極である。

6は活性窒素中で Zn を拡散させた p 型 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の層である n 型 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の層2の厚さは $5 \sim 10 \mu$ 、 p 型 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の層6の厚さは $1 \sim 2 \mu$ であり、 p 層6の比電気抵抗は $10^3 \sim 10^8 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ であつた。電極4をプラスにしてバイアスを加えた所、層6から肉眼ではつきり認められる発光が観測された。

発光色は x の大きい所($x \gtrsim 0.6$)で赤から黄色 x の小さい所($x \lesssim 0.3$)で黄緑から深緑色にわたつていた。

実施例 3:

本実施例では単結晶基板が用いられた。BP、BASの111面、 GaP の111面、 $\alpha\text{-SiC}$ の0001面、 ZnO の0001面等が用いられた。又サファイヤ(Al_2O_3)上にエピタキシャル成長させた BeS 、 ZnO 、BP、 GaN 等を基板として、更にその上に $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の層を成長さ

5

せることも可能である。

第4図はこの様な $Ga_{1-x}In_xN$ の層の一例であり、7はサファイヤの0001面をもつ基板、8はn型の ZnO のエピタキシャル層、そして2はn型の $Ga_{1-x}In_xN$ のエピタキシャル層である。

このウエハに更に高抵抗の $Ga_{1-x}In_xN$ 又はp型の $Ga_{1-x}In_xN$ を成長させれば、容易にいろいろな発光素子用材料が得られる。その構造の1例を第5図に示す。第3図、第4図と同一符号10は同じものを示す。第5図で電極3, 4の間にバイアスをかければ、高抵抗又はp型の $Ga_{1-x}In_xN$ の層6の部分で発光が観測される。この場合、層2の中のxの値よりも層6の中のxの値を小さくすることによつて、外部へ光を取り出し易くする15ことも可能である。

以上の実施例では、発光に寄与する動作層が $Ga_{1-x}In_xN$ 混晶の層そのものである場合について説明したが、他の半導体とのヘテロ接合を含む層を動作層とする発光素子を作ることにもできる。20例えばp型のBPやBAs又は高抵抗のBeSeと、n型の $Ga_{1-x}In_xN$ とのヘテロ接合を用いれば格子定数の不適合の少ない発光素子が得られる。この様な構造の発光素子は特に深緑から青色(又は紫色)にまたがる可視光の発光素子として有用25である。更に複数個の発光素子を用いることによ

6

り、数字や文字等の表示装置を形成することが出来る。

又 $Ga_{1-x}In_xN$ 混晶を用いた発光素子の効率が向上すれば、緑色から青色(又は紫色)までのレーザー作用を有する高効率発光素子も可能となるであろう。

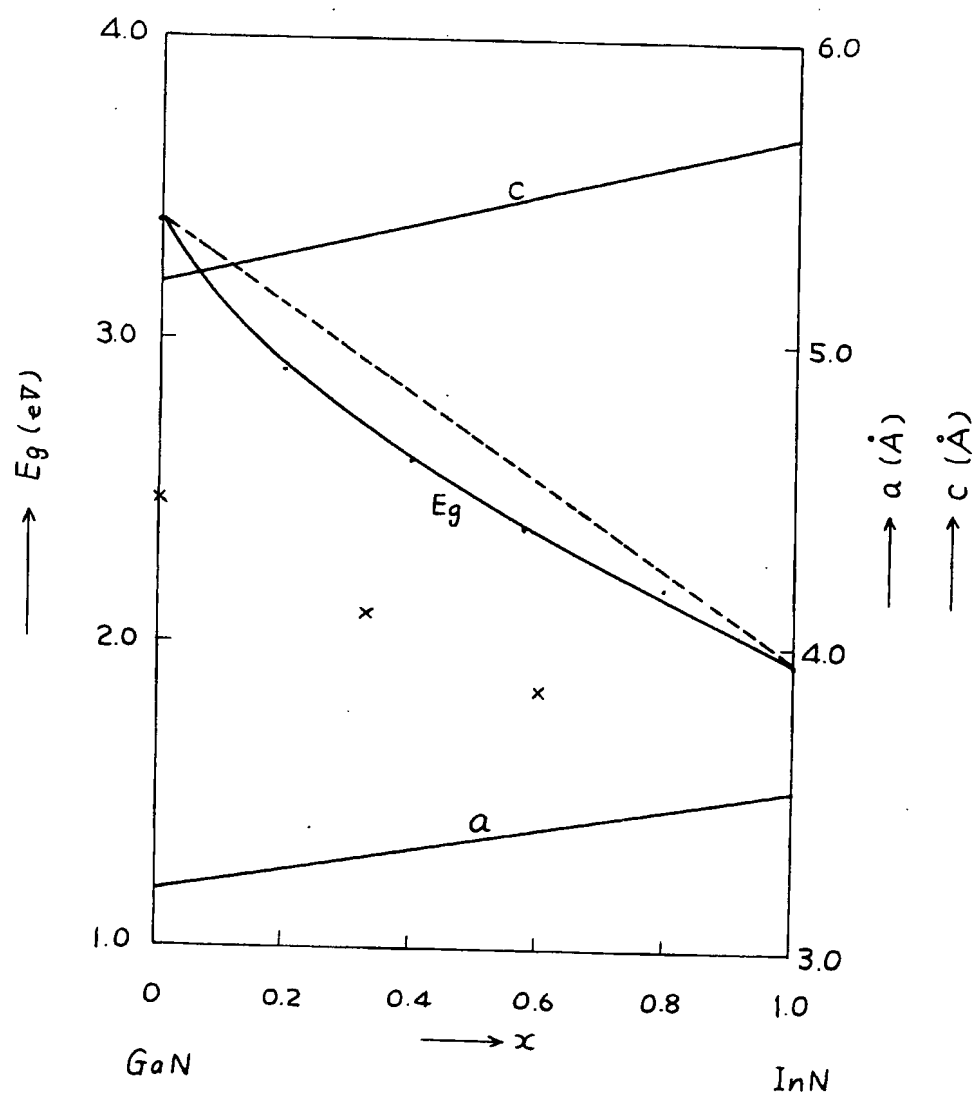
以上述べた如く、本発明は、電氣的にバイアスをかけたときに可視光を発する発光素子の製法において、適切な基板上に動作層として $Ga_{1-x}In_xN$ 混晶の層を気相成長せしめることを可能にするもので、従来のGaP, $GaAs_{1-x}P_x$, $In_{1-x}Al_xP$ などの半導体では得られなかつた深緑色から青色の発光素子の製作を可能にし、深緑色から青色までの各種表示素子を含む新しい光半導体素子の分野の発展に寄与するものである。

図面の簡単な説明

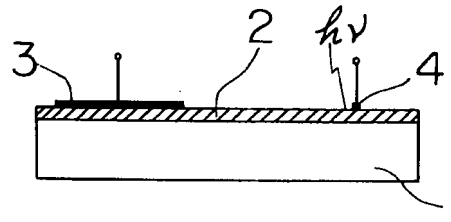
第1図は $Ga_{1-x}In_xN$ ($0 < x < 1$) 混晶の禁制帯幅と、格子定数の変化を示す図で、第2図、第3図および第5図は本発明の実施例を示す断面図で、第4図は第5図に示す発光素子に用いられた $Ga_{1-x}In_xN$ の層を示す図である。

図において、1は石英基板、2はn型 $Ga_{1-x}In_xN$ の層、3は陰極、4は陽極、5は透明な導電層、6は高抵抗又はp型の $Ga_{1-x}In_xN$ の層、7はサファイヤ単結晶基板、8は ZnO のエピタキシャル層である。

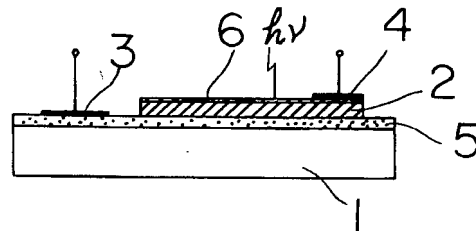
第 1 図



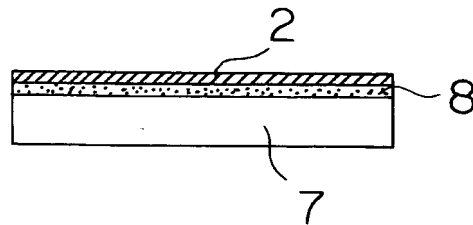
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

